17

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. EUGÈNE DEMARÇAY,

DOCTEUR ÈS SCIENCES,
ANCIEN RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, LAURÉAT DE L'INSTITUT.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1883

LISTE PAR ORDRE CHRONOLOGIQUE DES MÉMOIRES

PUBLIÉS PAR M. EUG. DEMARÇAY.

Sur les combinaisons du chlorure de titane et des éthers (1873). (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 1414, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 127.)

Sur l'essence de camomille romaine (1873). (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 360.)

Sur les éthers titaniques (1875). (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 51.)

Sur le bibromure d'acide angélique (1875). (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1400.)

Sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de la vapeur d'eau surchauffée (en commun avec M. *Cahours*) (1875). (*Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1568.)

Sur un dérivé de l'éther acétylacétique, l'acide oxypyrotartrique (1876). (*Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1337.)

Recherches sur des dérivés de l'éther acétylvalérianique (1876). (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 449.)

Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques (en commun avec M. *Cahours*) (1876). (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 688.)

Sur l'acide angélique (1876). (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 903.)

Sur un mode de production simple de certains acides mono, bi et trichlorés (1877). (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 554.)

Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique (1877). (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1032.)

Sur quelques acides monochlorés de la série acrylique (1877). (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1037.)

Recherches relatives à l'action de l'acide oxalique desséché sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires (en commun avec M. *Cahours*) (1878). (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 991.)

Sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique (1878). (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 103.)

Sur l'éther isobutylacétylacétique (1878). (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1135.)

Sur l'acide tétrique et ses homologues (1879). (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 126.)

Sur les homologues de l'acide oxyheptique (1879). (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 289.)

Sur les stannopropyles et les stannisopropyles (1879). (*Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 1112.)

Sur les radicaux organométalliques de l'étain, stannobutyles et stannamyles (1879). (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 68.)

Sur les acides qui prennent naissance quand on distille les acides bruts provenant de la saponification des corps gras neutres dans un courant de vapeur d'eau surchauffée (1879 et 1880). (*Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 331, et t. XC, p. 156.)

Recherches sur le sulfure d'azote (1880). (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 854.)

Sur un dérivé nouveau du sulfure d'azote (1881). (*Comptes rendus*, t. XCI, p. 1066.)

Sur quelques composés complexes du soufre et de l'azote (1882). (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 726.)

Sur la préparation de l'acétonitrile (1881). (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 456.)

Sur la formation de deux acides bibasiques, les acides sébacique et subérique, dans la distillation des acides gras bruts au milieu d'un courant de vapeur d'eau surchauffée (1882). (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 610.)

Sur la vaporisation des métaux dans le vide (1882). (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 183.)

Sur le sulfate de thorium (1883). (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1859.)

Sur quelques réactions du tellure (1883). (*Bulletin de la Société chimique*, t. XL, p. 99.)

Articles nombreux insérés dans le *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée* et son *Supplément*, de M. Ad. Wurtz, entre autres les mots *acide, acétylacétique, crotonique, éthyle, méthyle, phénol, phénylamine, vanilline.*

En 1878, la Section de Chimie à l'Académie des Sciences a fait à M. Demarçay l'honneur de le comprendre dans la liste des candidats à la place laissée vacante par suite du décès de M. Regnault.

En 1881, l'Académie des Sciences lui a décerné le prix Jecker pour 1880.



NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Eugène DEMARÇAY.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU TITANE.

Sur les combinaisons du chlorure de titane et des éthers.

Le titane présente un certain nombre d'analogies avec le silicium et l'étain, tant par son oxyde acide $Ti O^2$ qui le rapproche de la silice $Si O^2$ et de l'anhydride stannique $Sn O^2$, que par son chlorure volatil ($Ti Cl^4$, $Si Cl^4$, $Sn Cl^4$). Le chlorure d'étain formant de nombreuses combinaisons avec les éthers, il était intéressant de voir si le chlorure de titane se comporterait de même. Il s'est trouvé que ces combinaisons fort nombreuses correspondaient en partie à celles de l'étain et en partie étaient sans analogues parmi ces dernières. C'est ainsi qu'avec les éthers des acides monoatomiques j'ai obtenu trois séries de combinaisons formées par l'union d'une molécule de chlorure de titane avec une demi, une ou deux molécules d'éther. Les éthers des acides bibasiques donnent des combinaisons toutes semblables. On peut enfin obtenir des combinaisons du chlorure de titane avec une ou deux molécules

de sulfhydrate ou de sulfures alcooliques et des combinaisons mixtes renfermant à la fois des éthers et des sulfures.

J'ai considéré ces composés comme des chlorures doubles formés par l'union d'une chlorhydrine titanique, $TiCl^3(OC^2H^5)$, par exemple avec du chlorure d'acétyle C^2H^3OCl; en effet,

$$TiCl^3OC^2H^5 + C^2H^3OCl = TiCl^4C^2H^3O^2C^2H^5.$$

Pour confirmer cette opinion, j'ai reproduit, à l'aide de la trichlorhydrine titanique découverte par MM. Friedel et Crafts et du chlorure d'acétyle, la combinaison du chlorure de titane et de l'éther acétique.

Depuis M. Bertrand a confirmé ce point de vue en montrant que le chlorure de titane se combinait aussi au chlorure d'acétyle.

Sur les éthers titaniques.

MM. Friedel et Crafts, en faisant réagir l'éther sur le chlorure de titane, avaient pu obtenir la trichlorhydrine titanique, mais le titanate d'éthyle correspondant au silicate d'éthyle $Si(OC^2H^5)^4$ était encore inconnu. Je suis parvenu à le produire en décomposant dans certaines conditions l'éthylate de sodium par le chlorhydrate de la monochlorhydrine titanique préparé pour la première fois à cette occasion.

Ainsi s'est trouvée établie une nouvelle ressemblance entre le titane et le silicium. Toutefois l'éther titanique diffère considérablement, par diverses propriétés physiques et chimiques, du composé silicique correspondant; pendant que ce dernier est assez stable en présence de l'eau, l'autre est instantanément décomposé par elle.

Recherches sur le sulfure d'azote; sur un dérivé du sulfure d'azote; sur quelques composés complexes du soufre et de l'azote.

Le sulfure d'azote, qui avait été découvert par Fordos et Gélis, n'avait été que fort peu étudié par ces savants. Il était presque de suite tombé dans un oubli singulier si l'on considère l'importance d'un composé qui est pour le soufre l'analogue du bioxyde d'azote pour l'oxygène.

A l'occasion de recherches sur le chlorure de soufre, je fus amené à examiner ce corps et quelques combinaisons que Fordos et Gélis avaient signalées

comme formées par l'union du bichlorure de soufre, dont l'existence est aujourd'hui considérée comme très douteuse, avec du sulfure d'azote; à ces composés, dont on doit changer les formules, s'en sont jointes d'autres que j'ai découvertes. Je dus m'apercevoir bientôt que ces combinaisons, remarquables en ce qu'elles étaient sans analogues connus, sauf peut-être parmi les composés du carbone, n'étaient autres que les chlorures des radicaux composés

$$S^4Az^3, \quad S^3Az^2, \quad S^6Az^4,$$

et je pus préparer l'azotate et le bisulfate du premier de ces trois radicaux. C'est la première base composée formée de soufre et d'azote qui ait encore été signalée.

Le sulfure d'azote est, comme l'a démontré M. Berthelot, un corps explosif. Il se décompose en dégageant de la chaleur. Il doit à cette circonstance une grande facilité à entrer en combinaison : aussi beaucoup de chlorures réagissent-ils sur lui. Le chlore lui-même s'y combine et fournit un composé très intéressant, le chlorazoture de soufre

$$SAzCl,$$

fort analogue au chlorure de cyanogène CAzCl et assez peu stable.

Parmi les réactions que j'ai étudiées, il faut signaler encore celles qu'il donne avec les chlorures d'étain et titane, avec lesquels il s'unit pour former des composés fort différents, $SnCl^4AzS^7$ et $TiCl^4AzS^4$, tant par leur formule que par leurs propriétés et leur stabilité.

Sur la vaporisation des métaux dans le vide.

Ce sont les premiers résultats d'un travail encore en cours d'exécution.

On savait que le mercure possédait une tension de vapeur jusque vers son point de fusion à — 40°. J'ai montré dans ce travail que beaucoup de métaux en possédaient une à des températures extrêmement inférieures à leur point d'ébullition et qu'il suffisait, pour la rendre sensible, d'abaisser la pression aux limites les plus basses qu'il soit possible d'atteindre. C'est ainsi que le

cadmium s'est volatilisé à 160°, le zinc à 190°, l'étain à 360°, de même que le bismuth. Ces limites ne paraissent pas devoir être les plus basses qu'on puisse atteindre, et les métaux purs, platine, or, etc., ont donné également des indices de volatilisation à des températures relativement très basses.

Sur le sulfate de thorium.

Le sulfate de thorium appartient à la catégorie de ces sels qui présentent une solubilité décroissant avec la température. Ayant commencé des études sur ces composés, j'ai reconnu que la solubilité du sulfate de thorium était fort complexe et n'était définie à une température donnée que si l'on fixait l'hydrate d'où l'on était parti et, dans une mesure, la série des températures par laquelle on était passé. C'est ainsi que le sulfate à 9 molécules d'eau possède une solubilité croissante jusque vers 60°, température à laquelle il se décompose même au sein de l'eau. Au contraire, l'hydrate à 4 molécules d'eau, auquel il donne alors naissance, possède une solubilité croissante depuis 100° jusqu'à 16°, température à laquelle il s'unit presque toujours à l'eau en reproduisant l'hydrate à 9 molécules d'eau.

L'eau même agit sur le sulfate de thorium, surtout à chaud, pour le décomposer en donnant naissance à un sel basique, pris antérieurement pour un sulfate monohydraté, ce qui complique encore l'évaluation de la solubilité de ce sulfate si l'on n'a pas soin de prendre les précautions nécessaires. Le sulfate de thorium, avant ces recherches, passait pour avoir une solubilité régulièrement décroissante avec la température. On voit qu'il n'en est rien.

Ce travail, comme le précédent, est encore inachevé.

RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'essence de camomille romaine.

Gerhardt, dans le cours de ses recherches sur les essences, avait annonce que celles dont il est question ici était composée d'aldéhyde angélique et d'un carbure. Ayant eu occasion de préparer l'acide angélique par la méthode de Gerhardt, je remarquai des faits peu d'accord avec cette nature. Ainsi la potasse alcoolique la décompose à froid en donnant des angélates et des alcools amylique et butylique qu'on peut retirer de la solution. De plus, par distillation fractionnée, on peut isoler divers composés bouillant à température fixe et possédant la composition d'éthers angéliques. Enfin cette essence ne se combine pas au bisulfite de sodium comme les aldéhydes. En somme, je pus démontrer que l'essence de camomille romaine est composée d'un mélange d'éthers, angélates d'amyle et d'isobutyle, auxquels sont mélangées des quantités variables d'autres éthers, de corps résineux et aromatiques. J'ai eu en effet, depuis, occasion de m'apercevoir que ce mélange varie dans des proportions étendues. Ainsi s'explique que M. Fittig, qui a depuis examiné cette essence, y ait trouvé des quantités notables d'isobutyrates et de métacrylates, tandis que, dans les échantillons que j'avais eus alors entre les mains et dans d'autres que j'ai examinés depuis, on ne trouvait à très peu près que des angélates. On s'explique cette variabilité si l'on songe que les conditions de maturation de la plante font varier beaucoup la nature des produits qu'on en tire.

Sur le bibromure d'acide angélique.

Ayant examiné ce composé à l'occasion du précédent travail, je reconnus que par distillation il se transformait en un acide non bromé présentant la même composition que l'acide angélique, mais différant de ce dernier et

identique à l'acide méthylcrotonique de Frankland et Duppa. Un examen de l'acide formé par distillation montra que son bromure était identique à celui de l'acide angélique. On se trouve donc là en présence d'une transformation dont il n'existe encore que peu d'exemples et qui était à cette époque tout à fait isolée.

Sur l'acide angélique.

Le Mémoire contient, outre une réponse à M. Fittig qui avait élevé des doutes sur l'exactitude du travail précédent (exactitude qu'il a reconnue depuis), la relation de la transformation quantitative de l'acide angélique, en acide méthylcrotonique par simple chauffe ou par l'action de l'acide sulfurique. M. Fittig disait avoir trouvé dans l'essence de camomille des méthylcrotonates d'amyle et de butyle. Cherchant à m'expliquer ce fait que je ne pouvais comprendre, puisque je n'en avais point trouvé, je fus conduit à trouver la transformation précédente, qui permet de supposer que les angélates peuvent eux-mêmes se transformer aisément en méthylcrotonates sous certaines influences assez légères et donner alors naissance à des essences de nature variable. De là résulte encore la nécessité de ne jamais faire agir la chaleur ou les acides concentrés sur un mélange où l'on recherche l'acide angélique. C'est là ce qu'avait fait M. Fittig et qui doit en partie avoir occasionné la présence d'une quantité d'acide méthylcrotonique aussi considérable qu'il l'indique.

Sur un dérivé de l'éther acétylacétique. — L'acide oxypyrotartrique.

Les acétones fixent l'acide cyanhydrique pour donner le nitrile d'un oxacide. C'est ainsi que M. Markownikoff a obtenu avec l'acétone ordinaire le nitrile de l'acide oxybutyrique. Ce nitrile, traité par un acide fort, aqueux, fixe de l'eau et donne l'acide correspondant.

L'éther acétylacétique qui, d'après les travaux parus alors, devait être considéré comme un éther-acétone, pouvait donner naissance à un acide. J'ai effectivement obtenu successivement, par l'action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique, un acide oxypyrotartrique nouveau.

Cet acide possède plusieurs propriétés intéressantes : la plus remarquable est de se dédoubler par la chaleur en *acide citraconique* et eau. A cette époque,

M. Grimaux n'avait pas effectué sa belle synthèse de l'acide citrique, et l'acide citraconique avec les autres acides pyrocitriques que l'on en déduit se trouvait reproduit pour la première fois au moyen d'un composé artificiel, c'est-à-dire par synthèse complète.

Depuis cette époque un chimiste anglais, M. Morris, a confirmé ce dédoublement et ces synthèses.

Sur un mode de production simple de certains acides mono-, bi- et tri-chlorés.

Geuther avait, en traitant l'éther acétylacétique par le perchlorure de phosphore, obtenu deux acides crotoniques monochlorés isomériques. J'ai, en faisant réagir le même réactif sur les homologues supérieurs de cet éther, obtenu une série d'acides par une réaction toute semblable à celle que Geuther avait décrite, mais plus simple en ce sens qu'il ne se forme pas d'isomères.

Généralisant cette réaction, j'ai montré que, si l'on prenait, au lieu de l'éther acétylacétique, l'éther diacétylacétique, on obtenait un acide bichloré qui pouvait être un acide bichlorosorbique. Cette réaction, appliquée aux homologues de cet éther ou à l'éther triacétylacétique, doit, ainsi que je l'ai montré, fournir une série d'acides incomplets, bi ou trichlorés.

Sur quelques acides monochlorés de la série acrylique.

Dans cette Note sont décrits les acides dont j'avais signalé l'existence dans la Note précédente. Ce sont les acides méthylcrotonique, éthylcrotonique, propylcrotonique, isopropylcrotonique et un acide appartenant à un type particulier, l'acide chlorovinyldiméthylacétique. Ces composés possèdent des propriétés analogues : les deux premiers sont cristallisés, ainsi que le dernier; les deux autres sont liquides. Leurs sels se décomposent facilement, de même que les acides, sous des influences assez légères en acide carbonique et carbures chlorés ou bien les produits de décomposition de ce dernier par l'eau.

Recherches sur les dérivés de l'acide acétylvalérianique; sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique; sur quelques dérivés de l'éther isobutylacétylacétique; sur l'éther isobutylacétique; sur l'acide tétrique et ses homologues; sur les homologues de l'acide oxyheptique.

Cette série de Notes comprend la description et la préparation d'un certain nombre d'acides que j'ai découverts dans les produits formés par l'action réciproque des éthers acétylacétiques bromés et de la potasse alcoolique. Emploie-t-on un éther monobromé, on obtient un acide, que M. Pawloff vient de préparer récemment par un procédé plus simple. Si l'on met au contraire en réaction un éther bibromé, il se forme un acide qui ne diffère du précédent que par un atome d'oxygène en plus. J'ai décrit sous le nom d'acides *tétrique, pentique, hexique, isohexique* et *heptique* les cinq premiers termes de ces séries, et les cinq premiers termes de la série plus oxygénée que j'ai appelés *oxytétrique, oxypentique, oxyhexique, oxyisohexique et oxyheptique* et leurs dérivés salins les plus importants. Ces noms provenaient du nombre des atomes de carbone du radical, que je supposais contenus dans ces corps. Les dédoublements les plus remarquables de ces composés sous l'influence de la potasse, des oxydants du perchlorure de phosphore, sont de même étudiés. C'est ainsi que l'on obtient avec la série non oxygénée des chlorures neutres qui fixent aisément le chlore et le brome et se décomposent lentement à l'air humide en engendrant de nouveaux acides. La série oxygénée fournit au contraire des chlorures acides qui réagissent assez facilement sur l'eau en régénérant les composés primitifs, violemment sur l'ammoniaque en donnant des amides, sur l'alcool en donnant des éthers; j'ai pu, en faisant agir alternativement l'alcool et l'ammoniaque, obtenir des éthers amidés. Enfin cette même série oxygénée, étant soumise à l'action d'un agent réducteur, m'a fourni des acides plus hydrogénés dont j'ai préparé les cinq premiers termes.

Les composés décrits dans ce travail forment une série nouvelle que distinguent nettement leurs propriétés et qui les classe à part. M. Pawloff, dont je citais plus haut le travail, différant de moi sur l'interprétation à donner aux expériences, pense que l'on ne doit pas conserver la formule générale que j'ai donnée à ces corps, tout en confirmant les résultats que j'ai obtenus dans le cours de ce long travail. Un autre chimiste, M. Wilh. Wedel,

ayant proposé une troisième formule, il semble que de nouvelles recherches soient nécessaires pour savoir quelle est celle qu'il convient d'adopter.

Recherches sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de vapeur d'eau surchauffée. (En commun avec M. Cahours.)

Ces huiles carburées, soumises à différents traitements chimiques dont le but était d'éliminer l'assez forte proportion de carbures non saturés qu'elles contenaient, ont été soumises à des séries méthodiques de distillations fractionnées, qui ont finalement mis en évidence la présence d'un nombre considérable de composés de la famille du gaz des marais. C'est ainsi que nous avons pu obtenir successivement les hydrures d'amyle, d'hexyle, d'heptyle, d'octyle, de nonyle, de décyle, d'undécyle et de duodécyle. Ces carbures présentent les propriétés générales de produits correspondants qu'on peut extraire des pétroles d'Amérique, et nous avons été tenté de croire à leur identité. On doit pourtant garder une grande réserve si l'on songe que le nombre des isomères jouissant de propriétés à très peu près semblables est déjà énorme pour l'hydrure d'heptyle et croît avec une extrême rapidité à partir de ce composé.

Sur les acides qui prennent naissance quand on distille les acides bruts provenant de la saponification des corps gras neutres dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Les deux Mémoires publiés sous ce titre renferment un travail qui est corrélatif du précédent. On sait en effet que M. Fremy d'abord, puis M. Berthelot, avaient publié sur la distillation sèche de l'acide oléique le résultat de recherches mettant en évidence la formation de carbures, d'acides de la série grasse et d'un acide bibasique, l'acide sébacique. Ce sont les acides gras ainsi formés que nous avons étudiés à fond, grâce à la libéralité de M. Laurent qui les avait mis à notre disposition. Nous avons commencé par soumettre ces acides à une purification qui a éloigné les corps étrangers, puis nous les avons soumis à des séries de distillations fractionnées. Dans le cas des termes élevés de la série, nous avons utilisé les éthers éthyliques dont le point d'ébullition est moins haut. Nous avons obtenu ainsi les acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, œnanthy-

lique, caprylique. Tous ces acides remarquables appartiennent à la série normale, ainsi qu'il résulte de l'examen de leur sel de calcium qui retient une molécule d'eau, de leur point d'ébullition et de leur densité. Nous avons profité de la circonstance qui nous mettait ces corps entre les mains pour préparer et étudier quelques-uns de leurs dérivés qui manquaient encore (homologues supérieurs de la leucine), et déterminer certaines de leurs propriétés physiques qui n'étaient point connues, entre autres leurs points de fusion et ceux de leurs éthers éthyliques et méthyliques.

Sur l'action réciproque de l'acide oxalique et des alcools monoatomiques. (En commun avec M. Cahours.)

Cette action avait été étudiée bien des fois, mais en se plaçant toujours à un point de vue purement pratique. Nous avons voulu nous rendre un compte exact de ce qui se passait dans ces circonstances et déterminer en particulier avec certitude à quelle réaction était due la présence de l'éther formique. Les expériences qui sont décrites montrent avec évidence que c'est à l'acide oxalovinique formé tout d'abord que l'on doit ce corps étranger. Si l'on désire augmenter ou diminuer sa quantité, on n'a qu'à favoriser sa formation ou inversement.

Nous avons étudié également dans ce Mémoire l'action de l'acide oxalique sur l'alcool isopropylique et nous montrons que cet alcool s'éthérifie bien moins aisément que son isomère, l'alcool propylique primaire. De ce fait nous déduisons une méthode assez aisée pour séparer ces deux alcools l'un de l'autre. Cette séparation était d'une extrême difficulté par les procédés employés jusqu'alors. Outre les alcools primaires de la série grasse, nous avons examiné deux alcools primaires incomplets, les alcools allylique et benzylique, et nous nous sommes assurés qu'ils se comportaient de tout point comme les précédents. C'est là ce qui nous a engagés à arrêter nos recherches sur ce groupe.

Recherches relatives à l'action de l'acide oxalique sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires. (En commun avec M. Cahours.)

Dans ce travail, qui se rattache au précédent et auquel nous avons été conduits par la manière intéressante dont se comportait l'alcool isopropy-

lique, nous montrons que, tandis que les alcools primaires s'éthérifient complètement et sans peine, les alcools secondaires donnent beaucoup d'acide formique et souvent uniquement des traces d'éther neutre. Les alcools tertiaires à leur tour ne décomposent pas l'acide oxalique, mais sont au contraire complètement décomposés par lui avec formation d'eau et de carbures.

De là résulte un procédé des plus simples pour juger si un alcool donné est primaire, secondaire ou tertiaire. Appartient-il à ce dernier groupe, l'acide oxalique le décomposera; est-il secondaire, il décomposera l'acide oxalique en donnant beaucoup d'acide formique; si enfin il s'éthérifie facilement, c'est qu'il appartient à la première de ces trois classes.

A cette occasion, nous étudions la décomposition des oxalates d'octyle et d'amyle et nous montrons que ces décompositions, qui ont lieu vers 310° à 320°, donnent de l'amylène, du formiate d'amyle et de l'anhydride carbonique dans un cas, de l'octylène, du formiate d'octyle, de l'anhydride carbonique dans l'autre cas, sans aucun produit accessoire.

Sur les stannpropyles et les stannisopropyles. (En commun avec M. Cahours.)

Ce Mémoire comprend la description de ces combinaisons qui étaient inconnues. Il était intéressant de voir, d'une part, si les réactions étudiées dans le cas des dérivés éthylés et méthylés se passeraient encore de même avec les corps propylés et si les dérivés isopropylés se comporteraient comme ceux de son isomère. On ne connaissait point en effet de combinaisons de l'étain avec des radicaux carbonés secondaires. Il résulte de nos recherches que ces combinaisons peuvent se préparer à peu de chose près comme les composés éthylés et méthylés correspondants. Ils montrent d'ailleurs avec eux une grande analogie. Les dérivés isopropylés, qui offraient un intérêt spécial, présentent avec les dérivés propylés la plus grande ressemblance. Leurs points d'ébullition sont toutefois légèrement inférieurs, conformément aux règles habituelles aux composés de radicaux secondaires.

Nous avons examiné à ce propos la décomposition du biiodure de stanndiéthyle par la chaleur et trouvé qu'il se dédouble alors en éthylène, hydrure d'éthyle et biiodure d'étain. Cette décomposition a lieu également pour les composés propylés et isopropylés; elle est toute semblable.

Sur les radicaux organométalliques de l'étain : stannbutyles et stannamyles.
(En commun avec M. Cahours.)

Dans ce Mémoire, nous faisons connaître le résultat de l'action des iodures d'isobutyle et d'amyle sur l'étain à 100°. Nous avons ainsi obtenu les biiodure de stannbutyle et de stannamyle comme produits principaux. Nous décrivons les propriétés les plus importantes et les réactions de ces composés. Les méthodes usitées pour la purification des homologues inférieurs ne s'appliquant plus, nous en décrivons, à cette occasion, une autre qui peut être aussi employée dans un grand nombre de cas. Un phénomène s'est montré particulier à ces composés, tandis que vingt-quatre heures de chauffe suffisent pour avancer ou terminer même tout à fait la réaction de l'étain sur les iodures de méthyle, éthyle, propyle et isopropyle. Il faut employer jusqu'à vingt-cinq jours pour faire progresser jusqu'à moitié seulement l'opération dans le cas de l'iodure d'amyle. Une fois produits, ces composés montrent une grande stabilité. Leurs iodures bouillent toutefois à une trop haute température pour qu'il soit possible de les distiller sous la pression ordinaire. Ils se décomposent en effet dans ces circonstances en amylène, hydrures d'amyle et biiodure d'étain.

Sur la préparation de l'acétonitrile.

L'acétonitrile se préparait en déshydratant l'acétamide à l'aide de l'anhydride phosphorique; on utilisait aussi l'action des cyanures alcalins sur le sulfovinate de potasse.

La première de ces méthodes est fort dispendieuse, la seconde fournit un produit fort impur dont la purification longue et pénible occasionne de fortes pertes. On peut éviter ces deux inconvénients. L'acétonitrile se forme en effet en abondance quand on soumet à une ébullition très prolongée l'acétamide dans un appareil à reflux. Le liquide qui distille n'a besoin que d'être séché et distillé une fois pour être absolument pur.

Sur quelques réactions du tellure.

Les tellurures, composés assez difficiles à obtenir par voie sèche, sont décrits comme fortement colorés en rouge violacé intense. J'ai fait voir

qu'on pouvait les préparer en quelques instants par un procédé des plus simples, qui consiste à faire agir à la fois le phosphore et un alcali en solution sur le tellure, et que de plus ces composés, loin d'être fortement colorés, étaient à peine jaunâtres. L'air les colore instantanément en provoquant une oxydation dont le résultat primitif est la formation soit d'un polytellurure, soit d'un sous-oxyde de tellure et dont la terminaison est la précipitation de la majeure partie du tellure à l'état métallique pendant qu'une petite portion reste dissoute.

Les composés organométalliques du tellure, préparés par Wöhler en partant des tellurures alcalins, peuvent s'obtenir plus facilement en faisant agir le tellure sur les iodures alcooliques. On peut ainsi en quelques heures obtenir une quantité quelconque d'iodure de tellure diméthyle qui peut servir à préparer tous les autres dérivés du tellure diméthyle. Cette méthode ne se borne pas aux dérivés méthylés, mais peut être employée pour la plupart des autres tellurures organiques.

9119 Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, quai des Augustins, 55.